

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-103867

(43)Date of publication of application : 23.04.1996

(51)Int.Cl.

B23K 9/04

B23K 9/00

B23K 31/00

B23K 35/30

C21D 9/08

(21)Application number : 06-260976

(71)Applicant : NKK CORP  
DAIDO STEEL CO LTD

(22)Date of filing : 03.10.1994

(72)Inventor : OYAMA MOTOAKI  
YUNOKI MINORU  
TERAI KAZUTO  
TAKEUCHI HIROKIMI  
HAYAKAWA HITOSHI

## (54) MANUFACTURE OF WELDED CLAD STEEL TUBE FOR BOILER

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To manufacture a long clad steel tube excellent in the workability at a low cost by achieving the cold working or warm working of the clad steel tube, and further achieving the heat treatment at the recrystallization temperature or at higher temperature.

**CONSTITUTION:** A clad steel tube is manufactured by achieving the cladding by welding of the corrosion resistant or heat resistant Ni-Cr-Mo alloy with a steel tube made of carbon steel, alloy steel, stainless steel, heat resistant steel or the like as the stock tube. The cold working or warm working of rolling, drawing, etc., of the clad steel tube is achieved, and the heat treatment is further achieved at the recrystallization temperature or at a higher temperature. Heating is made for the prescribed period of time at the temperature of  $\geq 1100^{\circ}\text{C}$  as the heat treatment of the solid solution of the Ni-Cr-Mo alloy at the outer circumferential part of the clad steel tube to realize the recrystallization. The heat treatment is achieved according to the material at the inner circumferential part of the clad steel tube to realize the recrystallization. Rolling and drawing is achieved not in the hot condition, but in the cold or warm condition because the high temperature strength of the base metal is different from that of the layer clad by welding, and the uniform working is not achieved in the hot condition and flaws are generated.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 02.02.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3485980

[Date of registration] 24.10.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-103867

(43)Date of publication of application : 23.04.1996

(51)Int.Cl.

B23K 9/04  
B23K 9/00  
B23K 31/00  
B23K 35/30  
C21D 9/08

(21)Application number : 06-260976

(71)Applicant : NKK CORP  
DAIDO STEEL CO LTD

(22)Date of filing : 03.10.1994

(72)Inventor : OYAMA MOTOAKI  
YUNOKI MINORU  
TERAI KAZUTO  
TAKEUCHI HIROKIMI  
HAYAKAWA HITOSHI

## (54) MANUFACTURE OF WELDED CLAD STEEL TUBE FOR BOILER

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To manufacture a long clad steel tube excellent in the workability at a low cost by achieving the cold working or warm working of the clad steel tube, and further achieving the heat treatment at the recrystallization temperature or at higher temperature.

**CONSTITUTION:** A clad steel tube is manufactured by achieving the cladding by welding of the corrosion resistant or heat resistant Ni-Cr-Mo alloy with a steel tube made of carbon steel, alloy steel, stainless steel, heat resistant steel or the like as the stock tube. The cold working or warm working of rolling, drawing, etc., of the clad steel tube is achieved, and the heat treatment is further achieved at the recrystallization temperature or at a higher temperature. Heating is made for the prescribed period of time at the temperature of  $\geq 1100^{\circ}\text{C}$  as the heat treatment of the solid solution of the Ni-Cr-Mo alloy at the outer circumferential part of the clad steel tube to realize the recrystallization. The heat treatment is achieved according to the material at the inner circumferential part of the clad steel tube to realize the recrystallization. Rolling and drawing is achieved not in the hot condition, but in the cold or warm condition because the high temperature strength of the base metal is different from that of the layer clad by welding, and the uniform working is not achieved in the hot condition and flaws are generated.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 02.02.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3485980

[Date of registration] 24.10.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-103867

(43) 公開日 平成8年(1996)4月23日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 2 3 K 9/04	Q	8315-4E		
	N	8315-4E		
9/00	5 0 1 H	8315-4E		
31/00	B			
35/30	3 4 0 L			

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平6-260976

(22) 出願日 平成6年(1994)10月3日

(71) 出願人 000004123

日本鋼管株式会社

東京都千代田区丸の内一丁目1番2号

(71) 出願人 000003713

大同特殊鋼株式会社

愛知県名古屋市中区錦一丁目11番18号

(72) 発明者 尾山 元昭

東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日本鋼管株式会社内

(72) 発明者 柚木 実

東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日本鋼管株式会社内

(74) 代理人 弁理士 荒崎 勝美

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ボイラー用溶接クラッド鋼管の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 耐高温腐食性及び曲げ加工性の優れた低廉なボイラー用クラッド鋼管を製造すること。

【構成】 鋼管を素管とし、耐食又は耐熱合金を肉盛溶接してクラッド鋼管を作製し、その後このクラッド鋼管を冷間加工又は温間加工し、更に再結晶熱処理をする耐高温腐食性及び曲げ加工性の優れたボイラー用クラッド鋼管の製造方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 鋼管を素管とし、耐食又は耐熱合金を肉盛溶接してクラッド鋼管を作製し、その後このクラッド鋼管を冷間加工又は温間加工し、さらに再結晶温度以上で熱処理をすることを特徴とする耐高温腐食性及び曲げ加工性の優れたボイラー用溶接クラッド鋼管の製造方法。

【請求項 2】 耐食又は耐熱合金が Ni-Cr-Mo 系合金であることを特徴とする請求項 1 記載の耐高温腐食性及び曲げ加工性の優れたボイラー用溶接クラッド鋼管の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、廃棄物の焼却熱を利用する発電用ボイラーの伝熱管及び製紙工業における黒液回収ボイラーの伝熱管として好適な耐高温腐食性及び曲げ加工性の優れた長尺の溶接クラッド鋼管の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 近年、エネルギー資源を有効に利用するために、可燃性の産業廃棄物、都市ごみなどの焼却廃熱を発電に利用するようになってきた。この発電に使用するボイラーの伝熱管は JIS STB 340 又は STBA 24 の鋼で製造されているが、燃烧排ガスには塩化物系や硫化物系の極めて腐食性の強いガス及び付着灰に含まれている溶融塩類による腐食問題があり、蒸気温度を 300℃ 以下に抑えざるを得ず、発電効率は最大 15% 程度に過ぎなかった。このため蒸気温度を 500℃ 以上にすることによって 30% の発電効率を目指す研究開発が進められてきた。この蒸気温度を 500℃ 以上にする発電用ボイラーの伝熱管の材料として、JIS STB 340 や STBA 24 より耐高温腐食性が格段に優れた Ni 基合金、例えば、Alloy 625: 22Cr-62Ni-9Mo を使用することが提案されている。さらに、低コスト化のため現用鋼管材の外周面に耐高温腐食性の優れた Ni 基合金等を粉体溶射でコーティングする方法及び現用鋼管材の外周面に耐高温腐食性の優れた Ni 基合金等をプラズマ粉体肉盛溶接法で肉盛する方法が提案されている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、発電用ボイラーの伝熱管の材料のとして耐高温腐食性の優れた Ni 基合金、例えば、Alloy 625 を使用する方法は、Ni 基合金が高価であるという問題があり、また現用鋼管材の外周面に耐高温腐食性の優れた Ni 基合金等を粉体溶射でコーティングする方法は、肉盛膜厚、接合強度、ミクロボイドによる耐食性の低下等の問題がある。また、鋼管材の外周面に耐高温腐食性の優れた Ni 基合金等をプラズマ粉体肉盛溶接法で肉盛する方法は、肉盛膜厚、接合強度及び耐高温腐食性は問題ないが、肉厚寸

法精度に難点があり、且つ長尺鋼管を製作するのに大型の溶接機が必要であり、そのために多大な費用を要するという問題点がある。また、溶接肉盛のままでは鋼管の表面粗さが大いいため非破壊検査精度が劣るという問題点がある。さらに、製紙工業における黒液回収ボイラーの伝熱管にも耐高温腐食性及び曲げ加工性の優れた低廉な鋼管が望まれていたが、適当なものがなかった。本発明は、大型の溶接機を使用することなく、耐高温腐食性、曲げ加工性、寸法精度、及び非破壊検査精度の優れた低廉な長尺のボイラー用溶接クラッド鋼管の製造方法を提供することを目的としている。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】 上記目的を達成するために、本発明においては、炭素鋼、合金鋼、ステンレス鋼、耐熱鋼等の鋼管を素管とし、耐食又は耐熱合金を肉盛溶接してクラッド鋼管（複合鋼管）を作製し、その後このクラッド鋼管を圧延、引抜きなどの冷間加工又は温間加工し、さらに再結晶温度以上で熱処理をすることにより、外層面は熱間製管された、若しくは熱間製管後冷間仕上げされた Ni 基耐食合金と同等の耐高温腐食性、曲げ加工性を有する肉厚寸法精度の優れた長尺のボイラー用クラッド鋼管を製造することである。

【0005】 上記方法をさらに説明すると、上記 Ni-Cr-Mo 系合金は次のようなものである。

(1) 重量%で、 $C \leq 0.1\%$ 、 $Si \leq 3.0\%$ 、 $Mn \leq 3.0\%$ 、 $Cr: 15.0 \sim 35.0\%$ 、 $Mo: 1.0 \sim 20.0\%$ 、但し  $Cr+Mo=20.0 \sim 50.0\%$ 、残部は実質的に Ni とした合金で、好ましくは  $C \leq 0.05\%$  とする合金。

(2) この合金に冷間加工性を低下しない範囲で  $W \leq 4.0\%$ 、 $Nb \leq 4.0\%$ 、 $Ta \leq 4.0\%$ 、 $V \leq 4.0\%$ 、 $Ti \leq 2.0\%$ 、 $Zr \leq 1.0\%$ 、 $Al \leq 1.0\%$ 、 $Co \leq 3.0\%$ 、 $Cu \leq 2.0\%$ 、 $B \leq 0.005\%$ 、 $Mg \leq 0.1\%$ 、 $Ca \leq 0.1\%$ 、Y 又は希土類元素  $\leq 0.1\%$  及び  $N \leq 0.1\%$  の 1 種又は 2 種以上含有した合金。

(3) これらの合金で溶接性を低下させないために、 $S \leq 0.02\%$ 、 $P \leq 0.02\%$  及び  $O \leq 0.05\%$  にした合金である。

【0006】 素管は、これに限定されるわけではないが、次のようなものが好ましい。炭素鋼の場合には、JIS G 3461 のボイラ・熱交換器用炭素鋼鋼管用の鋼種である STB 340、410 及び 510 である。合金鋼の場合には、JIS G 3462 のボイラ・熱交換器用合金鋼鋼管用の鋼種である STBA 12、13、20、22、23、24、25 及び 26 である。またステンレス鋼の場合には、JIS G 3463 のボイラ・熱交換器用ステンレス鋼鋼管用の鋼種である SUS (304、309、310、316、317、321、347、XM 15J1、329J1、329JL、405、409、

410、410Ti、430、444)TB、SUS(304、316、321、347)HTB、SUS(304、316、317)LTBである。耐熱鋼の場合には、HCMV、F1、AN15、AN31、1515N、1714CuMo、Esshete1250、188TiNbなどである。肉盛溶接は、これに限定されるわけではないが、プラズマ粉体肉盛溶接法又はホットワイヤティグ溶接法(HOT-TIG法)が好ましい。熱処理は、結晶粒を微細化し、冷間曲げ加工性及び耐高温腐食性を高めるため以下の処理が必要である。すなわち、冷間又は温間圧延、若しくは引抜き後、

- 1) クラッド鋼管外周部のNi-Cr-Mo基系合金等の耐食又は耐熱合金の固溶体熱処理として、1100℃以上で所定の時間加熱し、再結晶させる。
- 2) 次に、クラッド鋼管内周部の材料に合わせて熱処理をし、再結晶させる。例えば、炭素鋼及び低合金鋼はJISで定めた所定の熱処理を実施してもよい。こうして、クラッド鋼管の外周部及び内周部とも再結晶した望ましいミクロ組織が得られるのである。

#### 【0007】

【作用】本発明において、圧延、引抜きなどの冷間加工又は温間加工をした後熱処理をするのは、クラッド鋼管を長尺にすると共に、結晶粒を再結晶、微細化して冷間曲げ加工性を高めるためである。また同時にクラッド鋼管の肉厚を均等にし、寸法精度を向上させるためである。さらに本発明において、熱間加工をしないで冷間又は温間加工するのは、熱間加工をすると、母材と肉盛層の高温強度が異なるために、①両者は均一に加工されず、また②疵を発生するためである。冷間又は温間加工はそのようなことが少ないからである。このため加工温度は400℃以下が望ましい。また、本発明において、肉盛溶接法として、プラズマ粉体肉盛溶接法が好ましいのは、プラズマ粉体肉盛溶接法が肉盛金属の素管(母材)への溶込みが少ないこと、2種類以上の粉体を混合して使用することができ、複合材料が容易に得られること、ワイヤ又はロッドの形に成形できない硬合金を粉体として使用し、自動溶接を行うことができることなどからである。また肉盛溶接法としてホットワイヤティグ溶接法が好ましいのは、不活性ガス雰囲気中で溶接され、またアークがソフトで安定しているために、溶接部が高品質であり、溶加棒の挿入仕方により、素管(母材)の希釈の少ない良好な結果が得られ、さらに溶接速度が早いからである。

#### 【0008】

【実施例】以下、本発明の実施例について説明する。

##### 実施例 1

直径55.6mm、肉厚7.3mmのSTB340の素管にAlloy C-276(0.007%C、15.0%Cr、69.0%Ni、15.5%Mo)をプラズマ粉体肉盛溶接法により片肉2.2mmの肉盛溶接し、その

後加工度56%で冷間圧延し、1150℃の固溶化熱処理後910℃の焼準して直径38.1mm、肉厚6.6mm(Alloy C-276の肉厚1.5mm)、長さ6000mmのクラッド鋼管を得た。その結果を表1の試料番号1に示す。なお、表1の冷間曲げ加工試験は曲げ半径:76R、曲げ角度:180度、室温で実施した。

#### 【0009】実施例 2 及び 3

肉盛合金をAlloy 625(0.01%C、22%Cr、62%Ni、9%Mo、3.6%Nb)及びAlloy 825(0.01%C、21%Cr、40%Ni、3%Mo)にしたこと以外は、実施例1と同じ条件で実施した。その結果を表1の試料番号2と3に示す。

##### 実施例 4

実施例1と同じ寸法のSTBA24の素管にAlloy C-276を肉盛し、同様に冷間圧延後1150℃の固溶化熱処理をし、930℃の焼準→740℃の焼きもどし熱処理を実施した。その結果を表1の試料番号4に示す。

##### 20 実施例 5

実施例1と同じ寸法のSUS304の素管にAlloy C-276を肉盛し、同様に冷間圧延後1150℃の固溶化熱処理を実施した。その結果を表1の試料番号4に示す。

#### 【0010】比較例 1

1050℃の固溶化熱処理をし、910℃の焼準をしたこと以外は、実施例1と同じ条件で実施した。その結果を表1の試料番号6に示す。外層のC-276部の再結晶が不十分なため、十分軟化されず、クラックが発生して冷間曲げ加工性は不良であった。

##### 比較例 2 及び 3

1050℃の固溶化熱処理をし、910℃の焼準をしたこと以外は、実施例2及び3と同じ条件で実施した。その結果を表1の試料番号7及び8に示す。比較例1と同様に冷間曲げ加工性は不良であった。

##### 比較例 4

1050℃の固溶化熱処理をし、930℃の焼準→740℃の焼きもどし熱処理を実施したこと以外は、実施例4と同じ条件で実施した。その結果を表1の試料番号9に示す。比較例1と同様に冷間曲げ加工性は不良であった。

#### 【0011】比較例 5

1050℃の固溶化熱処理を実施したこと以外は、実施例5と同じ条件で実施した。その結果を表1の試料番号10に示す。比較例1と同様に冷間曲げ加工性は不良であった。

##### 比較例 6～9

炭素鋼、合金鋼及びステンレス鋼の各素管にAlloy C-276及びAlloy 825をプラズマ粉体肉盛溶接し、3000mmのクラッド鋼管した。溶接肉盛後、

比較例7の合金鋼のクラッド鋼管は溶接部が焼入硬化しているため、930℃の焼準→740℃の焼きもどし熱処理を実施した。これ以外の比較例は、溶接肉盛のままである。いずれのものも冷間曲加工性は良好であるが、短尺クラッド鋼管にもかかわらず、クラッド鋼管の肉厚寸法精度は悪い。

#### 【0012】表1

【0013】図1は、試料番号1のクラッド鋼管400倍に拡大した顕微鏡写真であり、(a)は外層の耐食合金部を示し、(b)は内層の炭素鋼部を示している。図2は、試料番号6のクラッド鋼管400倍に拡大した顕微鏡写真であり、(a)は外層の耐食合金部を示し、

(b)は内層の炭素鋼部を示している。図1の試料番号1の顕微鏡組織は、1150℃の固溶化熱処理と910℃の焼準処理により、外層の耐食合金部および内層の炭素鋼部とも再結晶した微細なミクロ組織になっている。図2の試料番号6の顕微鏡組織は、内層の炭素鋼部は910℃の焼準処理により再結晶した微細なミクロ組織になっている。一方外層の耐食合金部1050℃の固溶化熱処理では再結晶が不十分で、溶接+冷間加工硬化組織となっている。

【0014】本発明は、上記以外の点においても実施例に限定されることなく、要旨を変更しない範囲において種々の変更をすることが出来ることはもちろんである。

#### 【0015】

【本発明の効果】本発明は、鋼管を素管とし、耐食又は耐熱合金を肉盛溶接してクラッド鋼管を作製し、その後このクラッド鋼管を冷間加工又は温間加工し、さらに熱処理をしてクラッド鋼管を製造しているので、次のような優れた効果を奏する。

(1) 耐高温腐食性及び曲げ加工性の優れた長尺のクラッド鋼管を低廉に製造することができる。

(2) 大型の溶接機を使用することなく長尺のクラッド鋼管を製造することができる。

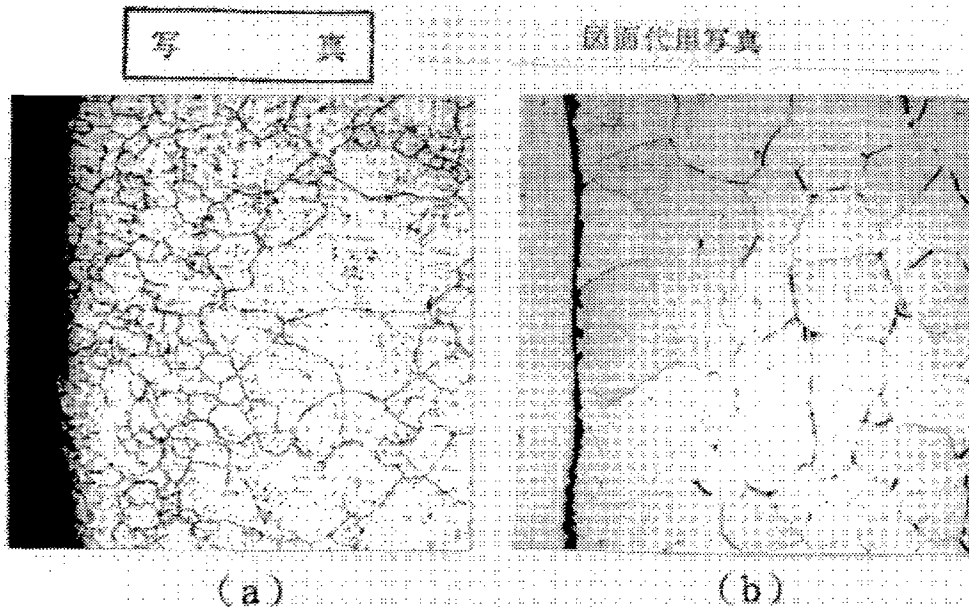
(3) 熱間製管材に比べ、寸法精度及び表面粗度が向上し、高精度の非破壊検査を適用可能となる。

#### 【図面の簡単な説明】

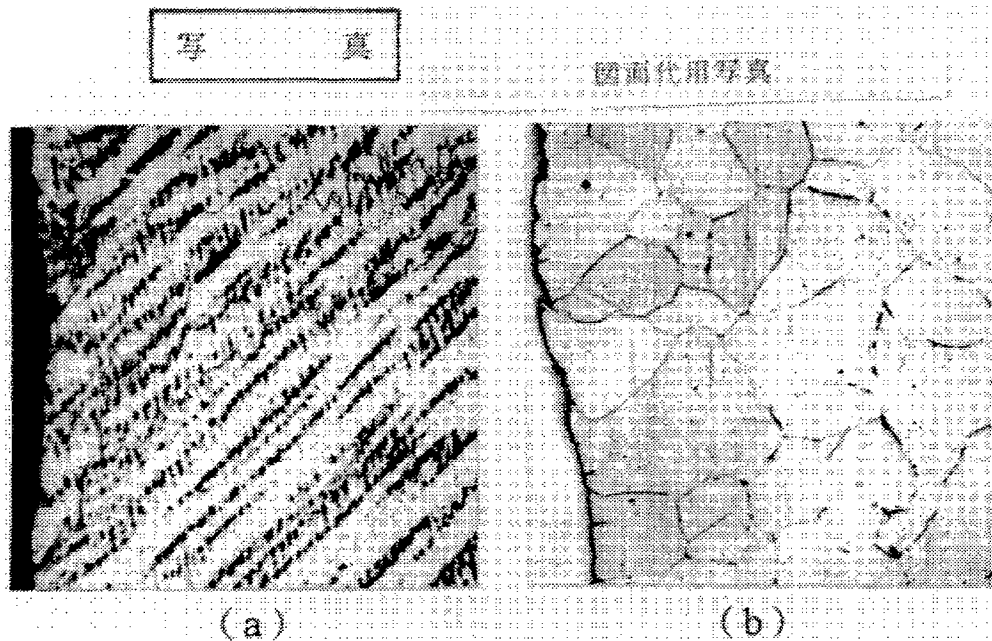
【図1】本発明の方法で製造したクラッド鋼管の金属組織を示す顕微鏡写真である。

【図2】比較例の方法で製造したクラッド鋼管の金属組織を示す顕微鏡写真である。

【図1】



【図2】



## 【手続補正書】

【提出日】平成7年2月2日

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0011

【補正方法】変更

【補正内容】

【0011】比較例5

1050℃の固溶化熱処理を実施したこと以外は、実施例5と同じ条件で実施した。その結果を表1の試料番号10に示す。比較例1と同様に冷間曲げ加工性は不良であった。

比較例6～9

炭素鋼、合金鋼及びステンレス鋼の各素管にAlloy C-276及びAlloy 825をプラズマ粉体肉盛熔接し、3000mmのクラッド鋼管した。溶接肉盛後、

比較例7の合金鋼のクラッド鋼管は溶接部が焼入硬化しているため、930℃の焼準→740℃の焼きもどし熱処理を実施した。これ以外の比較例は、溶接肉盛のままである。いずれのものも冷間曲加工性は良好であるが、短尺クラッド鋼管にもかかわらず、クラッド鋼管の肉厚寸法精度は悪い。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0012

【補正方法】変更

【補正内容】

【0012】

【表1】

	試料 番 号	素 管 材 料	溶接内盛 材 料	冷間又は 温間圧延 の有無	クラッド鋼管 長 さ	熱 処 理	クラッド 鋼管の肉盛 寸法精度	冷間曲げ 加工性
本 発 明 実 施 例	1	炭 素 鋼 STB340	Alloy C-276	有	6000mm	1150℃固溶化 910℃焼準	+0.3 - 0	良
	2	"	Alloy 625	"	"	"	"	"
	3	"	Alloy 825	"	"	"	"	"
	4	合 金 鋼 STBA24	Alloy C-276	"	"	1150℃固溶化 930℃焼準 740℃焼戻し	"	"
	5	ステンレス SUS304	"	"	"	1150℃固溶化	"	"
比 較 例	6	炭 素 鋼 STB340	Alloy C-276	"	"	1050℃固溶化 910℃焼準	"	不 良
	7	"	Alloy 625	"	"	"	"	"
	8	"	Alloy 825	"	"	"	"	"
	9	合 金 鋼 STBA24	Alloy C-276	"	"	1050℃固溶化 930℃焼準 740℃焼戻し	"	"
	10	ステンレス SUS304	"	"	"	1050℃固溶化	"	"
	11	炭 素 鋼 STB340	"	無	3000mm	—	+0.8 - 0	良
	12	合 金 鋼 STBA24	"	"	"	930℃焼準 740℃焼戻し	"	"
	13	ステンレス SUS304	"	"	"	—	"	"
	14	"	Alloy 825	"	"	—	"	"

フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>

C 2 1 D 9/08

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

E

(72)発明者 寺井 和人

東京都北区神谷 2-35-4

(72)発明者 竹内 宥公

愛知県名古屋市長区鳴海宇姥子山28-25

(72)発明者 早川 均

愛知県東海市富木島町伏見 2-13-6